



DE 197 17 224 A 1

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 197 17 224 A 1

Int. Cl.⁶
A 61 K 7/13
C 07 C 47/21
D 06 P 3/04
D 06 P 3/08
// C 07 C 47/232, 47/24,
47/277, 47/38, 211/00,
309/00, D 06 P 3/14,
3/30

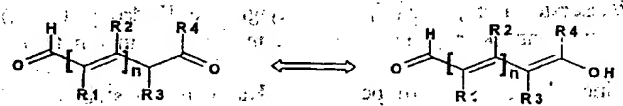
(21) Aktenzeichen: 197 17 224.5
(22) Anmeldetag: 24. 4. 97
(44) Offenlegungstag: 29. 10. 98

(71) Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Höffkes,
Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

(54) Verwendung von ungesättigten Aldehyden zum Färben von keratinhaltigen Fasern

(57) Es wird die Verwendung von ungesättigten Aldehyden
mit den Formeln Ia bzw. Ib



(Ia) (Ib)
in der R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkyl-, Aryl- oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkylrest und n für die Zahlen 1 oder 2 stehen, wobei R¹ und R², R¹ und R³, R² und R³, so wie R² und R⁴ jeweils zusammen mit dem Restmolekül einen 5- bis 7gliedrigen Ring bilden können, wenn n gleich 1 ist, sowie den entsprechenden Mono-, Bis- bzw. ω-Alkoxyacetalen,
zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht.

DE 197 17 224 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von ungesättigten Aldehyden zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere α -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-7-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

Bestimmte Oxidationsfarbstoffkomponenten werden auch in der Colipa-Liste, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel, aufgeführt.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i. a. unter Verwendung von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Außerdem können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

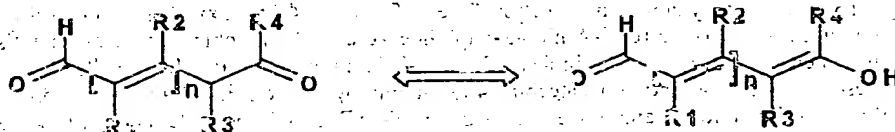
Die deutsche Auslegeschrift DE 28 30 497 offenbart Haarfärbemittel, die Salicylaldehyd in Kombination mit Oxidationsfarbstoffvorprodukten enthalten, z. B. 2,5-Diaminotoluol, 4-Aminophenol oder 2,4-Diaminotoluol, die jedoch (in Kombination mit dem zusätzlich enthaltenen Wasserstoffperoxid) ein mehr oder weniger großes Sensibilisierungspotential aufweisen können. Öle deutsche Auslegeschrift DE 29 32 489 offenbart ebenfalls H_2O_2 -haltige Haarfärbemittel, die Benzaldehyde, z. B. 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd oder 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, in Kombination mit Oxidationsfarbstoffvorprodukten enthalten. Die Patentschriften US 5,034,014 und US 5,199,954 beschreiben Haarfärberezeptur-Beispiele, die p-Dimethylaminobenzaldehyd oder p-L-methylaminozimtaldehyd z. B. in Kombination mit dem sensibilisierend wirkenden p-Phenylendiamin enthalten.

Die Patentschrift US 4,391,603 hat Oxidationsmittelfreie Haarfärbemittel zum Gegenstand, die substituierte Benzaldehyde enthalten. Die dort offenbarten Haarfärbemittel stellen direktziehende Haarfärbemittel dar, mit denen sich nicht die Farbtönen, Farbtiefen und Farbechtheiten von Oxidationshaarfarbstoffvorprodukt-haltigen Haarfärbemitteln erreichen lassen.

Die Verwendung der unten näher beschriebenen aromatischen Aldehyde zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Graubdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B. H_2O_2 angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von ungesättigten Aldehyden beschrieben durch die tautomeren Grenzformeln Ia bzw. Ib,



(Ia)

(Ib)

in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, einen C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Alkyl-, Aryl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylrest und n für die Zahlen 1 oder 2 stehen, wobei R^1 und R^2 , R^1 und R^3 , R^2 und R^3 sowie R^2 und R^4 jeweils zusammen mit dem Restmolekül einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden können, wenn n gleich 1 ist, sowie den entsprechenden Mono-, Bis- bzw. ω -Alkoxyacetalen zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die in den Formeln Ia bzw. Ib dargestellten Aldehyde sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbun-

gen mit hervorragender Brillanz, Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht speziell ausgeschlossen werden.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratzellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

¹ Die ungesättigten Aldehyde der Formeln Ia bzw. Ib sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Glutaconaldehyd, 1-Formyl-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen, 1-Formyl-3-hydroxymethylen-1-cyclohepten und 7-Hydroxy-2,4,6-heptatrienal und deren substituierten Derivate sowie den physiologisch verträglichen Salzen davon, insbesondere den Alkali- und Ammoniumsalzen, wobei die Tetrabutylammoniumsalze und Na-Salze sowie deren Gemische besonders bevorzugt sind.

Die Substanzen gemäß den Formeln Ia bzw. Ib sind literaturbekannt oder im Handel erhältlich.

Die Aldehyde der Formeln Ia bzw. Ib sind in den Farbmitteln vorzugsweise in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Farbmittels, enthalten. Dabei kann eine einzelne Verbindung mit der Formel Ia bzw. Ib oder ein Gemisch aus mehreren Verbindungen verwendet werden. Sie können als direktziehende Farbmittel, oder in Gegenwart von Verbindungen, die die Farbwirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Aldehyde verstärken, wie Oxidationsfarbstoffvorprodukte eingesetzt werden.

[illegible]

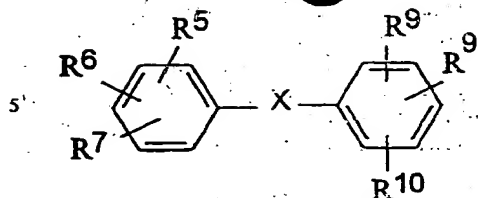
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, das

A mindestens einen ungesättigten Aldehyd mit der Formel Ia bzw. Ib und
B mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung, enthält.

Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Farbmittels, eingesetzt werden.

In allen Farbmitteln können auch mehrere verschiedene Aldehyde der Formeln Ia bzw. Ib gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden. Unter diese Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von ungesättigten Aldehyden der Formel I mit den genannten Verbindungen darstellen.

Geignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol α -, m -, p -Phenylendiamin, α -, m -Toluylendiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2-Hydroxyethyl-oxo)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoesäure, phenylsigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoesäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 2,3,5-Triaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaminobenzol, Hexaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 1,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



in der R^5 für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppen substituiert sein kann, steht,

R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C_{1-4} -Alkyl-, C_{1-4} -Hydroxyalkyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Aminoalkyl- oder C_{1-4} -Alkoxy- C_{1-4} -alkylgruppen substituiert sein kann, oder für eine Sulfonsäuregruppe stehen, und

X für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



in der Q eine direkte Bindung, eine CH_2 - oder $CHOH$ -Gruppe bedeutet,

Z und Z unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine NR^{11} -Gruppe, worin

R^{11} Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkyl- oder eine Hydroxy- C_{1-4} -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe $O-(CH_2)_p-NH$ oder $NH-(CH_2)_p-O$, worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylendiamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivate, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,5-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol und 4-Hydroxyindol. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z. B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z. B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein, zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z. B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Paloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methyldioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als CH-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethylindolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliummethansulfonat, 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldiniumiodid, 1-Methyl-2-chinaldiniumiodid Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Cxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolipon.

Die Verbindungen der Komponente B werden besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N, N-Bis(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophe-

nol, p-Phenylendiamin, 2-(2-Nitrophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylenedianilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 2-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-5-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin sowie deren mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B. H_2O_2 , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung von Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist H_2O_2 .

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben eine breite Palette von Farbnuancen im Bereich von gelborange bis braunschwarz; die Echtheitseigenschaften sind hervorragend, die Sensibilisierungspotentiale sehr gering.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen und ggf. weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol 9 R bekannten Verbindungen, sowie 4-N-Ethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethyl-amino)-2-nitrobenzol, 1-(2'-Hydroxyethylamino)-4-methyl-2-nitro-benzol, 1-Amino-2-nitro-4-(2'-hydroxyethylamino)-5-chlorbenzol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2-carbonsäure und/oder 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Verbindungen der Komponente B und ggf. weitere Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Farbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter $45^\circ C$ intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wassermaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobornsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefin-sulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C₈-C₂₂-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

- Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine -COO⁻ oder -SO₃⁻-Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminoethyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

- Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂-18-Acylsarcosin.

- Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 6 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-22-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-22-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

- Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearylmethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

- Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon); Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

- Alkylarnidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylarnidopropyl-dimethylamin, zeichnen sich neben einer guten Konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

- Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

- Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

- Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

- Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetall-oxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat qua-

- ternierte Dimethylaminoethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und weitere Polyvinylalkohol, zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum Karaya-Gummi, Johannisbrotkermehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Töne wie z. B. Bentonit oder vallsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- Haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephale, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine, weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenäure, Allantoin, Pyrrolidonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlganzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Erdalkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbzubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Färben der keratinhaltigen Fasern, insbesondere zum Färben von menschlichen Haaren, werden die Färbemittel in der Regel in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und anschließend ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

Die Aldehyde der Formeln Ia bzw. Ib sowie die Verbindungen der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Aldehyde der Formeln Ia bzw. Ib sowie die Verbindungen der Komponente B können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Vermeidung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

Herstellung einer Färbelösung

5 Es wurde eine Aufschlammung von 10 mMol eines Aldehydes mit der Formel Ia bzw. Ib, 10 mMol eines Reaktants, 10 mMol Natriumacetat und einen Tropfen einer 20%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschlammung wurde kurz auf ca. 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

10 In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die gefärbte Strähne wurde anschließend 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, im warmen (30–40°C) Luftstrom getrocknet und anschließend ausgekämmt. Danach werden die Ausfärbungen visuell bei Tageslicht beurteilt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

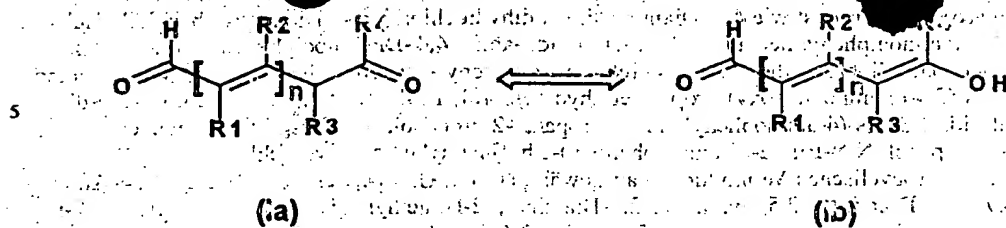
Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

- 15 –: keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
 (+): schwache Intensität
 +: mittlere Intensität
 ++(+): mittlere bis starke Intensität
 ++: starke Intensität
 20 ++(+): starke bis sehr starke Intensität
 +++: sehr starke Intensität

Tabelle 1

Ausfärbungen mit 2-Chlor-1-formyl-5-hydroxymethylen-cyclohexen

Komponente B		Färbenuance	Farbtiefe
		gelb	++
30 2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄		dunkelblau	+++
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄		orange	++
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 1 HCl		grauschwarz	++(+)
35 2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2 HCl		dunkelbraun	++(+)
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄		violettblau	+++
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl		violettrot	++(+)
40 4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄		graugrün	++(+)
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2 HCl		schwarz	+++
45 N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x H ₂ SO ₄		dunkelbraun	++(+)



in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, einen C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Alkyl-, Aryl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylrest und n für die Zahlen 1 oder 2 stehen, wobei R^1 und R^2 , R^1 und R^3 , R^2 und R^3 sowie R^2 und R^4 jeweils zusammen mit dem Restmolekül einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden können, wenn n gleich 1 ist, sowie den entsprechenden Mono-, Bis- bzw. ω -Alkoxyacetalen zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aldehyde der Formeln Ia bzw. Ib in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aldehyde der Formeln Ia bzw. Ib ausgewählt sind aus Glutaconaldehyd, 1-Formyl-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen, 1-Formyl-3-hydroxymethylen-1-cyclohepten und 7-Hydroxy-2,4,6-heptatrienal, deren substituierten Derivate sowie den Salzen davon.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung eingesetzt wird.

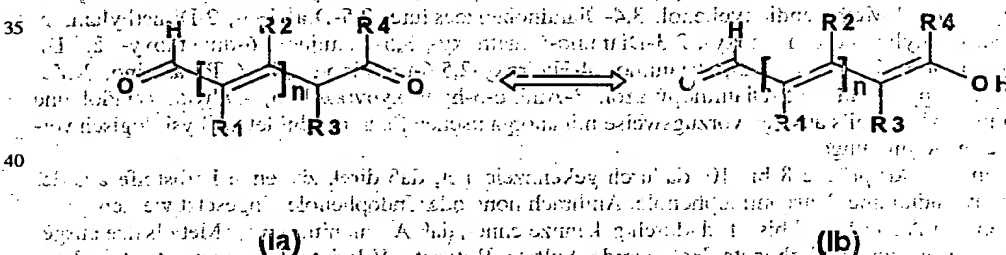
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt werden.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel H_2O_2 eingesetzt wird.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß anionische, zwitterionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.

8. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

A mindestens einen ungesättigten Aldehyd der Formel Ia bzw. Ib



in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, einen C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Alkyl-, Aryl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkylrest und n für die Zahlen 1 oder 2 stehen, wobei R^1 und R^2 , R^1 und R^3 , R^2 und R^3 sowie R^2 und R^4 jeweils zusammen mit dem Restmolekül einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden können, wenn n gleich 1 ist, sowie den entsprechenden Mono-, Bis- bzw. ω -Alkoxyacetalen und

B mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung.

9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ausgewählt ist aus

primären oder sekundären Aminen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, m-, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-ethylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-aminomethyl-phenol, 4-Amino-2-hydroxymethyl-phenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoesäure, -phenyllessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoesäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxy-benzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzol-pentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Dia-

Tabelle 2

Ausfärbungen mit Glutaconaldehyd-Tetrabutylammoniumsalz

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe	
	rostrot	++(+)	5
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	dunkelviolet	+++	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	goldgelb	++(+)	10
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	dunkelbraun	++(+)	
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	dunkelviolet	+++	
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	rot	+++	15
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	blauviolet	+++	
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	schwarz	+++	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	schwarz	+++	20

Tabelle 3

Ausfärbungen mit Glutaconaldehyd-Natriumsalz

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe	
	rostrot	++	25
2,5-Diaminotoluol x H ₂ SO ₄	dunkelrot-braun	++(+)	30
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H ₂ SO ₄	orange gelb	++	
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	dunkelgrau	++(+)	35
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	dunkelgelbbraun	++(+)	
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H ₂ SO ₄	violettrot	++(+)	
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2HCl	rot	++(+)	40
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x HCl	blauschwarz	++(+)	
4,4'-Diaminodiphenylamin x H ₂ SO ₄	dunkelolivgrün	+++	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	olivgrün	++	45
L-Histidin	hellbraun	++	
L-Lysin	kupfer	++	
L-Prolin	orangebraun	++(+)	50
3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolinon	rostrot	++(+)	
Thiobarbitursäure	orangebraun	++(+)	
Barbitursäure	braungelb	++	55
Oxindol	rostrot	++	
1-Ethylchinaldiniumiodid	rostrot	++(+)	
Rhodanin	rotbraun	++(+)	60

Patentansprüche

65

1. Verwendung von ungesättigten Aldehyden mit den Formeln Ia bzw. Ib

minopyrogallol-dihydroxy-, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]methylamin-trihydrochlorid,

aus stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethyl-pyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, 1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie jeweils aus den vorzugsweise mit organischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,

aromatischen Hydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenyllessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure, und

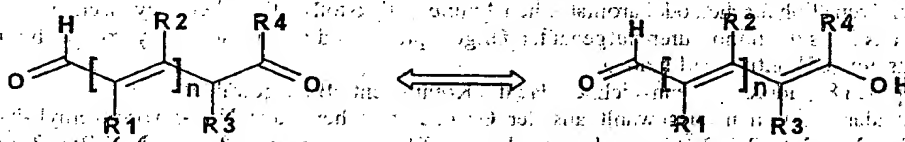
CH-aktiven Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumiodid, 1,2,3,5-Tetramethylindolinium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,5-Tetramethylindolinium-methansulfonat, 2,3-Dimethylbenzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl(Methyl)-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-(ethyl)thiobarbitursäure, Oxindol, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 4-Aminophenol, p-Phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,5-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 5,6-Dihydroxyindol und 5,6-Dihydroxyindolin sowie jeweils aus den vorzugsweise mit anorganischen Säuren gebildeten, physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole eingesetzt werden.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrat, Valerate, Capronat, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Erdalkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, worin ein Färbemittel, enthaltend A mindestens einen ungesättigten Aldehyd der Formel Ia bzw. Ib



in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, einen C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Alkyl-, Aryl- oder C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Alkylrest und n für die Zahlen 1 oder 2 stehen, wobei R^1 und R^2 , R^1 und R^3 , R^2 und R^3 sowie R^2 und R^4 jeweils zusammen mit dem Restmolekül einen 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden können, wenn n gleich 1 ist, sowie den entsprechenden Mono-, Bis- bzw. α -Alkoxyacetalen und

B mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung.

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern auf eine Zeit, üblicher Weise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)